

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259857

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

B32B 5/32

H01M 10/40

(21)Application number : 08-071985

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1996

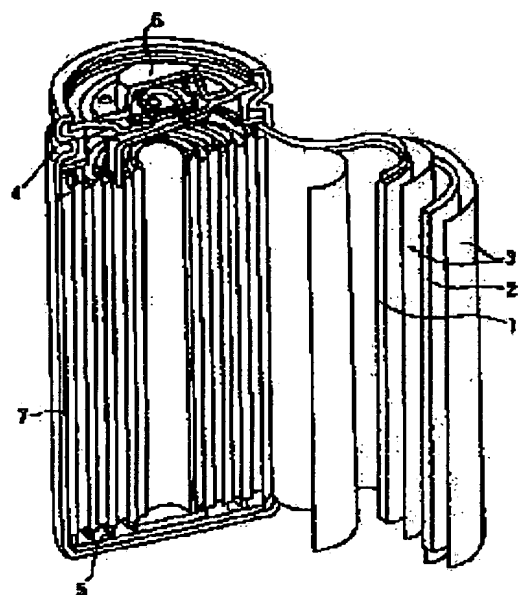
(72)Inventor : TAKAHASHI MASATOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve shutdown characteristics while increasing piercing strength of a separator.

SOLUTION: A battery is provided with a positive electrode 1 comprising lithium-including composite oxide, a negative electrode 2 comprising negative electrode material of metal lithium or substance which occludes/discharge lithium ions, and a separator 3 in which organic electrolyte is impregnated. The separator 3 is of a multi-layer structure comprising plurality of blend polymer micro-porous films of polyethylene and polypropylene laminated with each other, and in at least one blend polymer micro-porous film, a mixed ratio of polyethylene and polypropylene is set to be different from the mixed ratio of the other blend polymer micro-porous films.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-05080

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.03.2003

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259857

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
				L
B 3 2 B 5/32			B 3 2 B 5/32	
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

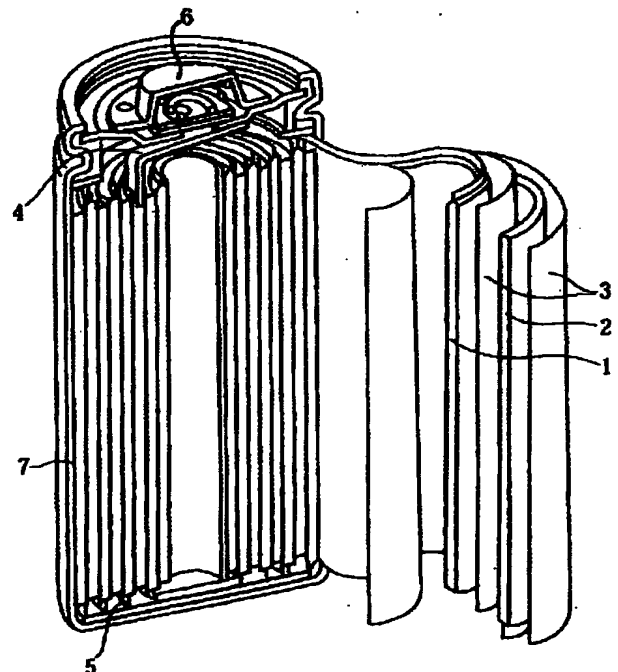
(21) 出願番号	特願平8-71985	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月27日	(72) 発明者	高橋 昌利 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 セパレータの突き刺し強度を大きくしつつ、シャットダウン特性の向上も図ることができる非水系電解液二次電池の提供を目的としている。

【解決手段】 リチウム含有複合酸化物から成る正極1と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極2と、有機電解液が含浸されたセパレータ3とを備えた非水系電解液二次電池において、前記セパレータ3は、ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドポリマー微多孔膜が複数枚積層された多層構造を成し、且つ、少なくとも一つのブレンドポリマー微多孔膜では、上記ポリエチレンと上記ポリプロピレンと混合比率が他のブレンドポリマー微多孔膜の混合比率と異なることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物から成る正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、有機電解液が含浸されたセパレータとを備えた非水系電解液二次電池において、

前記セパレータは、ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドポリマー微多孔膜が複数枚積層された多層構造を成し、且つ、少なくとも一つのブレンドポリマー微多孔膜では、上記ポリエチレンと上記ポリプロピレンと混合比率が他のブレンドポリマー微多孔膜の混合比率と異なることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 前記セパレータは前記ブレンドポリマー微多孔膜の三層膜から成り、且つ、中央のブレンドポリマー微多孔膜は、このブレンドポリマー微多孔膜を挟む外側のブレンドポリマー微多孔膜よりもポリプロピレンの混合比率が低いことを特徴とする請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 前記中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が20%以下で、前記外側のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が80%以上であることを特徴とする請求項2記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム含有複合酸化物から成る正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、有機電解液が含浸されたセパレータとを備えた非水系電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】この種電池は、高エネルギー密度を有しているが、その反面、外部短絡を生じた場合には以下のような問題を生じていた。即ち、外部短絡が生じると、電池内に大きな短絡電流が流れてジュール熱が発生するため、電池内で異常な温度上昇が生じる。このため、有機電解液と電極（特に、正極）とが反応して、有機電解液が燃えることがあるという問題を有していた。したがって、従来より、電池が異常に温度上昇した時には、ポリオレフィン系の微多孔膜から成るセパレータがメルトダウンして孔が目詰まりすることによって、電流をシャットダウンし、安全性を確保していた。しかしながら、微多孔膜は極めて薄く（通常25～35μm）、電極の凹凸によって破損することがある。このため、電池内部での微小な短絡が生じて、自己放電するという課題を有していた。

【0003】そこで、電極の凹凸によるセパレータの破損を防止すべく、セパレータにポリプロピレン（以下、PPと略す）或いは高分子量のポリエチレン（以下、PEと略す）を用いて、セパレータの突き刺し強度を大き

くするような方法が提案されている。しかしながら、これらの材質から成るセパレータを用いた場合には、セパレータの突き刺し強度を大きくすることはできるが、セパレータの融点が増加するため、高温にならないとメルトダウンせず、電池内で異常な温度上昇が生じることがある（即ち、シャットダウン特性が低下する）という課題を有していた。

【0004】また、突き刺し強度を大きくするための他の方法として、セパレータにPPとPEとのブレンドポリマー微多孔膜を用いる方法が提案もされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、単に、セパレータにPPとPEとのブレンドポリマー微多孔膜を用いるだけでは、セパレータの突き刺し強度の増大と、シャットダウン特性の向上とを共に達成することはできない。なぜなら、PPの混合比率が高いブレンドポリマー微多孔膜では、PEの混合比率が低いことから、PEの融点に達しても完全に孔が目詰まりせず、シャットダウン特性が低下する。一方、PPの混合比率が低いブレンドポリマー微多孔膜では、PEの影響が大であるため、突き刺し強度が小さくなるという理由によるものである。

【0006】本発明は上記従来の課題を考慮してなされたものであって、セパレータの突き刺し強度を大きくしつつ、シャットダウン特性の向上も図ることができる非水系電解液二次電池の提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、リチウム含有複合酸化物から成る正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、有機電解液が含浸されたセパレータとを備えた非水系電解液二次電池において、前記セパレータは、ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドポリマー微多孔膜が複数枚積層された多層構造を成し、且つ、少なくとも一つのブレンドポリマー微多孔膜では、上記ポリエチレンと上記ポリプロピレンと混合比率が他のブレンドポリマー微多孔膜の混合比率と異なることを特徴とする。

【0008】このように、ポリエチレンとポリプロピレンとの混合比率が異なるブレンドポリマー微多孔膜を積層する構成であれば、ポリプロピレンの混合比率が高いブレンドポリマー微多孔膜によってセパレータの突き刺し強度が大きくなり、且つ、ポリエチレンの混合比率が高いブレンドポリマー微多孔膜によってセパレータのシャットダウン特性が向上する。

【0009】加えて、ブレンドポリマー微多孔膜のみを積層してセパレータを構成しているので、ポリエチレンから成る微多孔膜とポリプロピレンから成る微多孔膜とを積層した場合の如く、微多孔膜同士が剥がれ易いといったこともない。

【0010】また請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、セパレータはブレンドポリマー微多孔膜の三層膜から成り、且つ、中央のブレンドポリマー微多孔膜は、このブレンドポリマー微多孔膜を挟む外側のブレンドポリマー微多孔膜よりもポリプロピレンの混合比率が低いことを特徴とする。

【0011】このような構成とすれば、外側のブレンドポリマー微多孔膜の方が耐熱性に優れるので、中央のブレンドポリマー微多孔膜がメルトダウンした場合であってもセパレータ形状が十分に維持できるという効果がある。

【0012】また請求項3記載の発明は、請求項2記載の発明において、中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が20%以下で、外側のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が80%以上となるように規制したことを特徴とする。このような構成とすれば、請求項2の作用が一層発揮されることになる。

【0013】尚、正極材料（活物質）としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 が例示される。また、負極材料としては、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金及び炭素材料が例示される。

【0014】更に、電解液としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などの溶質を溶かした溶液が例示される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図1に基づいて、以下に説明する。

【0016】図1は本発明の非水系電解液二次電池を模式的に示す断面図であり、図1の本発明電池は、 LiCoO_2 から成る正極1、黒鉛から成る負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、電解液が含浸されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で、負極缶7内に収納されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。尚、セパレータ3に含浸される電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に、溶質としての LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解したものをを用いた。

【0017】ここで、上記セパレータ3としては、ポリ

エチレンとポリプロピレンとのブレンドポリマー微多孔膜が3枚積層されたものを用いた。これらブレンドポリマー微多孔膜のうち外側に位置する2枚のブレンドポリマー微多孔膜は、これらブレンドポリマー微多孔膜に挟まれたブレンドポリマー微多孔膜よりポリプロピレンの混合比率が高くなるような構成である。具体的には、外側のブレンドポリマー微多孔膜ではポリプロピレンの混合比率を80%とし、中央のブレンドポリマー微多孔膜では、ポリプロピレンの混合比率を20%とした。また、セパレータ3の厚みは25 μm である。

【0018】このようなセパレータ3は、ポリプロピレンの混合比率が高い2枚のブレンドポリマー微多孔膜の間に、ポリプロピレンの混合比率が低いブレンドポリマー微多孔膜を配置した後、ブレンドポリマー微多孔膜の融点以下の温度で加熱することにより作製した。

【0019】尚、ブレンドポリマー微多孔膜の数としては3枚に限定するものではなく、2枚或いは4枚以上であっても良い。また、ブレンドポリマー微多孔膜の構造としては、ポリプロピレンの混合比率が高い2枚のブレンドポリマー微多孔膜の間に、ポリプロピレンの混合比率が低いブレンドポリマー微多孔膜を配置する構造に限定されるものではなく、ポリプロピレンの混合比率が低い2枚のブレンドポリマー微多孔膜の間に、ポリプロピレンの混合比率が高いブレンドポリマー微多孔膜を配置する構造であっても良い。但し、前者の構造であれば、外側のブレンドポリマー微多孔膜の方が耐熱性に優れるので、メルトダウン温度となって中央のブレンドポリマー微多孔膜が溶けた場合であっても、セパレータ形状が十分に維持できるという効果がある。

【0020】

【実施例】本発明の一実施例を、図2及び図3に基づいて、さらに詳細に説明する。

【0021】（実施例）実施例の非水系電解液二次電池としては、上記発明の実施の態様で示す電池を用いた。このような構造の電池を、以下本発明電池Aと称する。

【0022】（比較例1）セパレータとしてポリエチレンから成る微多孔膜（単層）を用いる他は、上記実施例の電池と同様の構造である。このような構造の電池を、以下比較電池X1と称する。

【0023】（比較例2）セパレータとしてポリプロピレンから成る微多孔膜（単層）を用いる他は、上記実施例の電池と同様の構造である。このような構造の電池を、以下比較電池X2と称する。

【0024】（比較例3）セパレータとしてポリエチレンとポリプロピレンとから成るブレンドポリマー微多孔膜（単層であって、ポリプロピレンの混合比率が80%、ポリエチレンの混合比率が20%のもの）を用いる他は、上記実施例の電池と同様の構造である。このような構造の電池を、以下比較電池X3と称する。

【0025】（比較例4）セパレータとしてポリエチレ

ンとポリプロピレンとから成るブレンドポリマー微多孔膜（単層であって、ポリプロピレンの混合比率が20%、ポリエチレンの混合比率が80%のもの）を用いる他は、上記実施例の電池と同様の構造である。このような構造の電池を、以下比較電池X4と称する。

【0026】（実験1）上記本発明電池Aと比較電池X1～X4とを用い、各電池を外部短絡させたときの発煙、発火の有無について調べたので、その結果を下記表*

*1に示す。また、各電池に用いられるセパレータの突き刺し強度についても調べたので、その結果を下記表1に併せて示す。尚、突き刺し強度とは、直径1mmの釘をセパレータに突き刺し、セパレータを貫通したときの強度をいう。

【0027】

【表1】

電池の種類	セパレータの種類	突き刺し強度	シャットダウン 特性
本発明電池A1	ブレンドポリマー微多孔膜（三層）（外側のブレンドポリマー微多孔膜ではPPの混合比率が80%、中央のブレンドポリマー微多孔膜ではPPの混合比率が20%）	570g	○
比較電池X1	ポリエチレン（単層）	300g	○
比較電池X2	ポリプロピレン（単層）	600g	×
比較電池X3	ブレンドポリマー微多孔膜（単層）（PPの混合比率が80%）	580g	×
比較電池X4	ブレンドポリマー微多孔膜（単層）（PPの混合比率が20%）	350g	○

尚、上記表1のシャットダウン特性においては、発煙、発火しなかった電池を○とし

発煙、発火した電池を×として表示している。

【0028】上記表1から明らかなように、各電池を外部短絡させたとき、本発明電池A及び比較電池X1・X4では発煙、発火を生じていないのに対して、比較電池X2・X3では発煙、発火を生じていることが認められる。

【0029】これは、本発明電池Aでは中央のブレンドポリマー微多孔膜（ポリエチレンの混合比率が高いブレンドポリマー微多孔膜）が約130℃で完全にメルトダウンし、また比較電池X1・X4ではセパレータ全体が

約130℃で完全にメルトダウンするので、電流が全く流れなくなる結果、電池温度が130℃以上に上昇しない。これに対して、比較電池X2・X3では、130℃で完全にメルトダウンせず、更に電流が流れるため、電池温度が180℃以上に上昇して過反応モードになるという理由によるものと考えられる。

【0030】また、上記表1から明らかなように、本発明電池A及び比較電池X2・X3では突き刺し強度が大きいものに対して、比較電池X1・X4では突き刺し強度

が小さいことが認められる。

【0031】これは、本発明電池Aでは外側のブレンドポリマー微多孔膜で強度の大きなポリプロピレンの混合比率が高く、比較電池X2ではセパレータ全体がポリプロピレンから成り、比較電池X3ではセパレータ全体でポリプロピレンの混合比率が高くなっている。これに対して、比較電池X1ではセパレータ全体が強度の小さなポリエチレンから成り、比較電池X4ではセパレータ全体でポリエチレンの混合比率が高くなっているという理由によるものと考えられる。

【0032】これらのことから、比較電池X1～X4では何れかの点で劣っているのに対して、本発明電池Aで*

*は、セパレータの突き刺し強度の増大を図りつつ、外部短絡時の発煙、発火を防止してシャットダウン特性の向上も図ることができる。

【0033】(実験2)ブレンドポリマー微多孔膜から成るセパレータのポリエチレンとポリプロピレンとの混合比率を変化させて、各セパレータの突き刺し強度を測定したので、その結果を下記表2に示す。尚、実験は、上記実験1の突き刺し強度の実験と同様に行った。また、各セパレータは単層であり、且つその厚みは25

10 μm である。

【0034】

【表2】

PPの比率(%)	0	10	20	40	60	80	90	100
突き刺し強度(g)	300	320	350	400	500	580	590	600

【0035】上記表2から明らかなように、ポリプロピレンの混合比率が高くなるにしたがって、突き刺し強度が大きくなることが認められる。この場合、突き刺し強度が約500g以上になると電池内での短絡を十分に抑制できるので、ポリプロピレンの混合比率は60%以上であることが望ましく、更に突き刺し強度が約550g以上になると電池内での短絡を略完全に抑制できるので、ポリプロピレンの混合比率は80%以上であることが特に望ましい。

20 ※【0036】(実験3)ブレンドポリマー微多孔膜から成るセパレータのポリエチレンとポリプロピレンとの混合比率を変化させて、各電池を外部短絡させたときの発煙、発火の有無について調べたので、その結果を下記表3に示す。尚、各セパレータは単層であり、且つその厚みは25 μm である。

【0037】

【表3】

※

PPの比率(%)	5	10	20	30	40	50	80
シャットダウン特性	○	○	○	×	×	×	×

尚、上記表3のシャットダウン特性では、発煙、発火しなかった電池

を○とし、発煙、発火した電池を×として表示している。

【0038】上記表3から明らかなように、ポリプロピレンの混合比率が30%以上になると、電池が発煙、発火する。これは、図2(尚、図2では、ポリプロピレンの混合比率が80%のブレンドポリマー微多孔膜が用いられている)に示すように、ポリプロピレンの混合比率が高いと、130℃でセパレータの完全なメルトダウンが生じず、当該温度を超えても電流が流れ続けるため、電池内の温度が急激に上昇して180℃以上になるという理由によるものと考えられる。

【0039】これに対して、ポリプロピレンの混合比率が20%以下になると、電池が発煙、発火しない。これ

40 は、図3(尚、図3では、ポリプロピレンの混合比率が20%のブレンドポリマー微多孔膜が用いられている)に示すように、ポリプロピレンの混合比率が低いと、130℃でセパレータが完全にメルトダウンし、その後は電流が流れないので、電池内の温度が徐々に低下するという理由によるものと考えられる。

【0040】(実験4)ブレンドポリマー微多孔膜の3層膜から成るセパレータを用いて、各セパレータの突き刺し強度を測定し、更に、これらセパレータを用いた電池を各々外部短絡させたときの発煙、発火の有無について調べたので、その結果を下記表4に示す。

【0041】尚、本実験では、中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの比率を20%に固定し、外側のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの比率を変化させている。また、突き刺し強度の*

*実験は上記実験1の突き刺し強度の実験と同様にして行った。更に、セパレータの厚みは25 μ mである。

【0042】

【表4】

外側の微多孔膜 のPP比率	90	80	70	60	50	40	30
中央の微多孔膜 のPP比率	20	20	20	20	20	20	20
突き刺し強度 (g)	580	570	540	490	430	390	320
微小短絡による 不良率(%)	0.001	0.002	0.005	0.020	0.050	0.080	0.100
シャットダウン特性	○	○	○	○	○	○	○

尚、上記表4のシャットダウン特性では、発煙、発火しなかった電池を○とし、

発煙、発火した電池を×として表示している。

【0043】上記表4から明らかなように、中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が低いため、外部短絡させたときには全ての電池で発煙、発火が生じていないことが認められる。

【0044】一方、外側のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が50%以下では、突き刺し強度が小さくなるため、電池内で短絡を生じて不良率が大きくなるのに対して、外側のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が60%以上では、突き刺し強度が略500g以上となるため、電池内での短絡が減少して不良率が低減し、特に80%以上では不良率が著しく低減していることが認められる。

【0045】(実験5)ブレンドポリマー微多孔膜の3

層膜から成るセパレータを用いて、各セパレータの突き刺し強度を測定し、更に、これらセパレータを用いた電池を各々外部短絡させたときの発煙、発火の有無について調べたので、その結果を下記表5に示す。

【0046】尚、本実験では、外側のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率を80%に固定し、中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率を変化させている。また、突き刺し強度の実験は上記実験1の突き刺し強度の実験と同様にして行った。更に、セパレータの厚みは25 μ mである。

【0047】

【表5】

外側の微多孔膜 の P P 比率	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0
中央の微多孔膜 の P P 比率	1 0	2 0	3 0	4 0	5 0	6 0	7 0
突き刺し強度 (g)	5 7 0	5 7 0	5 7 0	5 7 0	5 7 0	5 8 0	5 8 0
シャットダウン 特性	○	○	×	×	×	×	×

尚、上記表 5 のシャットダウン特性では、発煙、発火しなかった電池を○とし、

発煙、発火した電池を×として表示している。

【0048】上記表 5 から明らかなように、外側のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が高いため、突き刺し強度は全て 570 g 以上であることが認められる。

【0049】一方、中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が 30% 以上になると、130℃でセパレータの完全なメルトダウンが生じず、当該温度を超えても電流が流れ続けるため、電池内の温度が急激に上昇し、電池が発煙、発火する。これに対して、中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率が 20% 以下になると、130℃でセパレータが完全にメルトダウンし、その後は電流が流れないので、電池が発煙、発火しない。したがって、中央のブレンドポリマー微多孔膜におけるポリプロピレンの混合比率は 20% 以下であることが望ましい。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ポリプロピレンの混合比率の高いブレンドポリマー微多孔膜によりセパレータの突き刺し強度を大きくでき、且

つ、ポリプロピレンの混合比率の低いブレンドポリマー微多孔膜によりシャットダウン特性の向上を図ることができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の非水系電解液二次電池を模式的に示す断面図である。

【図 2】ポリプロピレンの混合比率が 80% のブレンドポリマー微多孔膜をセパレータとして用いた電池を外部短絡させたときの、時間と電流及び電池温度との関係を示すグラフである。

【図 3】ポリプロピレンの混合比率が 20% のブレンドポリマー微多孔膜をセパレータとして用いた電池を外部短絡させたときの、時間と電流及び電池温度との関係を示すグラフである。

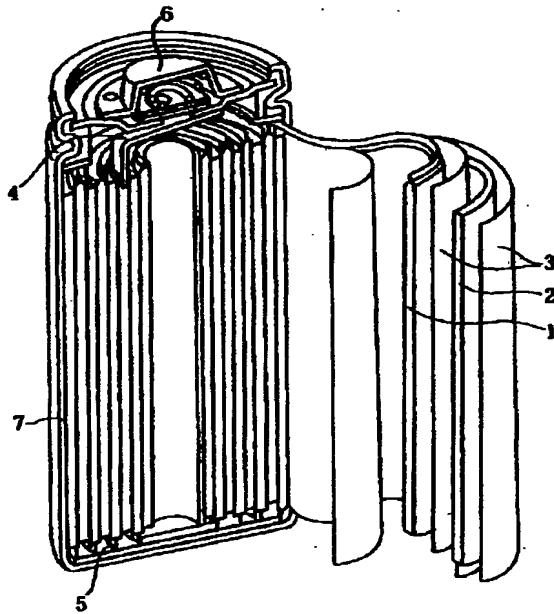
【符号の説明】

1：正極

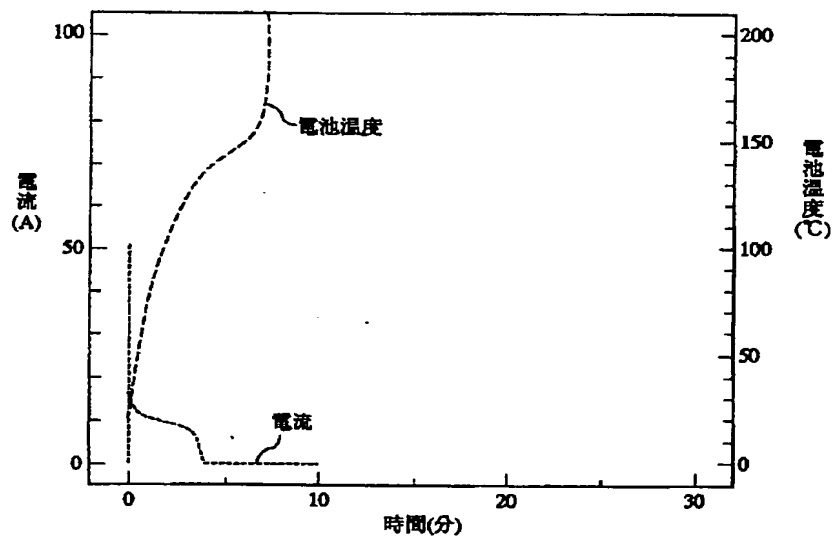
2：負極

3：セパレータ

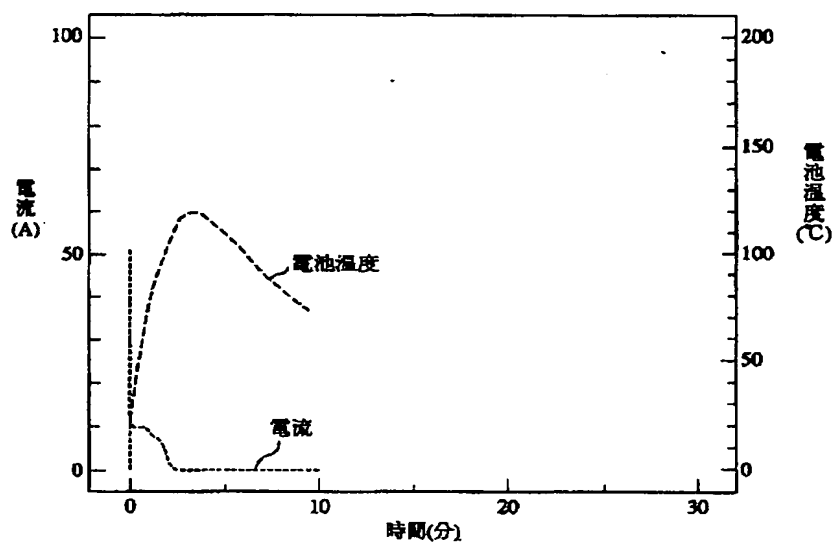
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (cont.)